

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-237366

(43)Date of publication of application : 31.08.1999

(51)Int.Cl. G01N 27/416  
G01N 27/41  
G01N 27/419

(21)Application number : 10-352083

(71)Applicant : NIPPON SOKEN INC  
DENSO CORP

(22)Date of filing : 26.11.1998

(72)Inventor : MIZUTANI KEIGO  
MAKINO TASUKE  
SHIBATA SHINKO  
MORI YUJI

(30)Priority

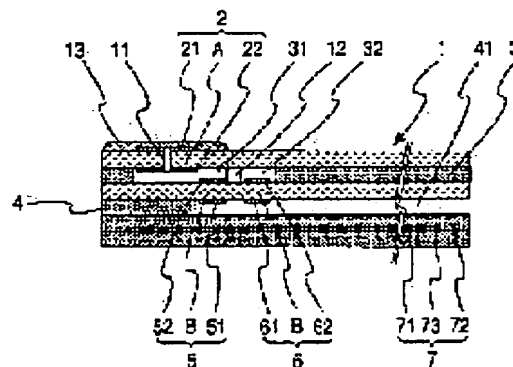
Priority number : 09343914 Priority date : 27.11.1997 Priority country : JP

(54) GAS SENSOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a highly accurate gas sensor without any offset.

SOLUTION: Exhaust gases to be introduced to the first inside space 31 through a pinhole 11 are regulated at a predetermined low oxygen concentration by discharging oxygen by an oxygen pump cell 2. Here, when the amount of conduction of electric current to the oxygen pump cell 2 is regulated so that an oxygen detecting cell 5 may have an electromotive force exceeding 450 mV and equal to 750 mV or less, hydrogen is generated by the decomposition of H<sub>2</sub>O at the oxygen pump cell 2. The hydrogen is diffused into the second inside space 32 via a through hole 12 to react with residual oxygen. By this, residual oxygen causing offsets is reduced, and it is possible to detect the concentration of NO<sub>x</sub> in the second inside space 32 with accuracy by an NO<sub>x</sub> detecting cell 6.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-237366

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 1 N 27/416

27/41

27/419

識別記号

F I

G 0 1 N 27/46

3 3 1

3 2 5 K

3 2 7 N

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-352083

(22) 出願日 平成10年(1998)11月26日

(31) 優先権主張番号 特願平9-343914

(32) 優先日 平 9 (1997)11月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004695

株式会社日本自動車部品総合研究所  
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 水谷 圭吾

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会  
社日本自動車部品総合研究所内

(72) 発明者 牧野 太輔

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会  
社日本自動車部品総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 伊藤 求馬

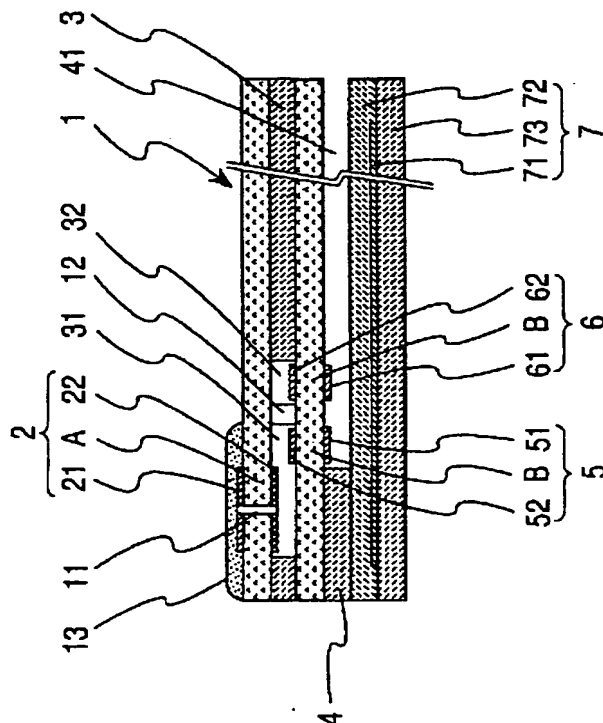
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 オフセットがなく、検出精度の高いガスセンサを提供する。

【解決手段】 ピンホール11を通して第一の内部空間31に導入される排気ガスは、酸素ポンプセル2によって酸素を排出することにより所定の低酸素濃度に制御される。ここで、酸素ポンプセル2への通電量を、酸素検知セル5の起電力が450mVを越え750mV以下となるように制御すると、酸素ポンプセル2にてH<sub>2</sub>Oの分解により水素が発生し、この水素が連通孔12を経て第二の内部空間32に拡散して残存酸素と反応する。このため、オフセットの原因となる残存酸素が減少し、N O<sub>x</sub>検知セル6によって第二の内部空間32内のN O<sub>x</sub>濃度を精度よく検出できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒素酸化物および酸素を含む被測定ガスが第一の拡散抵抗手段を介して導入される第一の内部空間と、上記第一の内部空間内に導入される被測定ガス中の酸素濃度を所定値に制御する酸素ポンプ手段と、該酸素ポンプ手段によって酸素濃度が制御された被測定ガスが第二の拡散抵抗手段を介して導入される第二の内部空間と、上記第二の内部空間に導入される被測定ガス中の窒素酸化物を還元分解し、その際に生成する酸素量から窒素酸化物濃度を検出する窒素酸化物検出手段とを有するガスセンサであって、上記酸素ポンプ手段を、酸素イオン導電性の固体電解質と、その表面に設けられ一方が上記第一の内部空間に露出する一対の電極とで構成し、上記第一の内部空間に露出する一方の電極において上記第一の内部空間に存在する水分の一部が分解するように、上記一対の電極への通電量を制御することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 2】 酸素イオン導電性の固体電解質の表面に、一方が上記第一の内部空間に露出するように設けた一対の電極を有し、この一対の電極間に発生する起電力から上記第一の内部空間内の酸素濃度を検知する酸素濃度検出手段を設けて、上記酸素濃度検出手段の一対の電極間に発生する起電力が 450 mV を越え 750 mV 以下の範囲となるように、上記酸素ポンプ手段への通電量を制御する請求項 1 記載のガスセンサ。

【請求項 3】 上記酸素ポンプ手段および上記酸素濃度検出手段の、上記第一の内部空間に露出する一方の電極を、金属成分として白金および金を含有し、かつ該金属成分中の金の含有量が 1 重量% を越え 10 重量% 以下である電極で構成する請求項 1 または 2 記載のガスセンサ。

【請求項 4】 上記酸素濃度検出手段の一対の電極間に発生する起電力が 500 mV 以上 600 mV 以下の範囲となるように、上記酸素ポンプ手段への通電量を制御する請求項 1 または 2 記載のガスセンサ。

【請求項 5】 上記窒素酸化物検出手段は、酸素イオン導電性の固体電解質の表面に設けた一対の電極の一方を、窒素酸化物に対して還元活性な電極で構成するとともに上記第二の内部空間に露出するように配してなり、上記一対の電極間に所定の電圧を印加して、該一対の電極間を流れる酸素イオン電流から窒素酸化物濃度を測定する請求項 1 ないし 4 のいずれか記載のガスセンサ。

【請求項 6】 上記窒素酸化物検出手段の一対の電極間に印加する電圧を 300 mV 以上 600 mV 以下の範囲に制御する請求項 5 記載のガスセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、被測定ガス中の特定ガス成分、特に内燃機関の排気ガス中に含まれる窒素酸化物濃度を測定するためのガスセンサに関するもので

ある。

## 【0002】

【従来の技術】 内燃機関の排気エミッションを低減する技術として、従来より、三元触媒を用いた排ガス浄化システムが知られ、空燃比を理論空燃比近傍にフィードバック制御しながら、排気系に設置した三元触媒により排気エミッション成分 ( $\text{NO}_x$ 、 $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ ) を除去している。また、これら有害成分の排出に関し、米国において、システムの故障を運転者に知らせることを義務付ける自己診断規制が導入され、これに伴い、三元触媒等の劣化を速やかに検知する必要性が生じている。

【0003】 三元触媒の劣化を検知する方法としては、いわゆる  $2\text{O}_2$  センサシステムが知られている。これは、三元触媒の上流および下流に配置した 2 つの酸素センサを用いるもので、その出力信号を比較することにより劣化を間接的に検知することができる。しかしながら、近年、有害成分の排出規制がさらに強化される傾向にあり、その場合、検出を間接的に行う  $2\text{O}_2$  センサシステムでは、検出精度が不十分となるおそれがある。このため、排気中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) 等、排気エミッション成分を直接検出可能なガスセンサの開発が必要となっている。

【0004】 排気中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を直接検出するガスセンサとしては、固体電解質の酸素イオン導電性を利用した固体電解質式のガスセンサがあり、例えば、特開平 8-271476 号公報に開示されている。その構成を図 12 に示すと、ガスセンサ 9 は、固体電解質 91 と固体電解質 92 の間に配したスペーサ内に、第一の内部空所 93 と第二の内部空所 94 が形成してあり、第一の内部空所 93 には第一の拡散律速通路 95 を通じて被測定ガスが導入されるようになっており、第一の内部空所 93 は第二の拡散律速通路 96 を通じて第二の内部空所 94 と連通している。

【0005】 第一の内部空所 93 内の酸素濃度は、酸素センサセル 9A により検出され、これにより検出される酸素濃度が所定値となるように、第一の内部空所 93 内の酸素を排出する第一のポンプセル 9B が設けられている。酸素センサセル 9A は、固体電解質 92 の表面に設けた白金 (Pt) よりなる電極 92a、92b を大気通路 97 および第一の内部空所 93 にそれぞれ露出してなり、電極 92a、92b 間に発生する起電力から酸素濃度を検出することができる。第一の酸素ポンプセル 9B は、固体電解質 91 とその両面の Pt 電極 91a、91b よりなり、電極 91a は被測定ガスに、電極 91b は第一の内部空所 93 に露出している。そして、酸素センサセル 9A により検出される酸素濃度が所定値となるように、第一のポンプセル 9B の駆動電圧がフィードバック制御される。

【0006】 また、固体電解質 92 と電極 92a、92c とで第二の酸素ポンプセル 9C が構成され、第二の内

部空所 94 に露出する電極 92c は、 $\text{NO}_x$  に対して還元活性を有するロジウム (Rh) となしてある。第二の内部空所 94 では、電極 92c 上で被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  が還元分解して新たな酸素が生成し、第二の酸素ポンプセル 9C の電極 92a、92c に所定の電圧を印加した時に流れるポンプ電流が  $\text{NO}_x$  濃度に応じて増減する。ここで、第一の内部空所 93 内の酸素濃度は第一のポンプセル 9B により一定に保たれるから、第二の内部空所 94 に拡散する被測定ガス中の酸素濃度は一定である。しかして、このポンプ電流の増減を測定することで  $\text{NO}_x$  濃度を検出することができる。

【0007】このように、上記構成のガスセンサでは、酸素センサセル 9A と第一のポンプセル 9B を用いて第一の内部空所 93 内の酸素濃度を制御しており、この制御された雰囲気は第二の内部空所 94 に導くことで、酸素濃度に影響されない測定を可能にしている。また、この際、第一の内部空所 93 において  $\text{NO}_x$  濃度が変化しないようにする必要があり、例えば、第一のポンプセル 9B により、第一の内部空所 93 内を  $\text{NO}_x$  が還元されない酸素分圧に制御したり、ヒータ 98 により、第一の内部空所 93 に露出する Pt 電極 91b、電極 92a の温度を、 $\text{NO}_x$  が還元されない温度領域に制御している。あるいは、通常の Pt 電極を用いる代わりに、金 (Au) または Au と Pt の合金等よりなる電極を用いて、 $\text{NO}_x$  の還元性を低くしてもよく、酸素分圧や温度設定の自由度が高くなることが記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ここで、酸素センサセル 9A は、理論上は、電極 92a、92b 間に発生する起電力が 450mV となるように制御すればよいとされている。しかしながら、実際には、酸素センサセル 9A、第一のポンプセル 9B、第二のポンプセル 9C の位置関係によっては、第二の内部空所 94 内の酸素濃度分布のため、オフセットが現れるという問題があった。さらに、第二のポンプセル 9C への印加電圧によっては、第二の内部空所 94 内において被測定ガス中の  $\text{H}_2\text{O}$  の分解が起こり、検出誤差を生じるという問題があった。

【0009】また、本発明者等が Pt-Au 合金よりなる電極を用いてガスセンサの検出特性を調べたところ、目的の特性が必ずしも得られない場合があった。これは、電極組成によっては、 $\text{NO}_x$  の還元を十分抑制できなかったり、または、 $\text{NO}_x$  のみならず  $\text{O}_2$  に対しても不活性化すること等によるものと考えられ、検出精度を低下させる原因となっている。

【0010】そこで、本発明は、オフセットをなくすこと、さらに  $\text{H}_2\text{O}$  の分解による検出誤差を防止し、また、 $\text{NO}_x$  の還元・分解に対して不活性であるとともに、 $\text{O}_2$  の還元・分解に対して活性である電極を用いることにより、検出精度を高めたガスセンサを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の請求項 1 のガスセンサは、窒素酸化物および酸素を含む被測定ガスが第一の拡散抵抗手段を介して導入される第一の内部空間と、上記第一の内部空間内に導入される被測定ガス中の酸素濃度を所定値に制御する酸素ポンプ手段と、該酸素ポンプ手段によって酸素濃度が制御された被測定ガスが第二の拡散抵抗手段を介して導入される第二の内部空間と、上記第二の内部空間に導入される被測定ガス中の窒素酸化物を還元分解し、その際に生成する酸素量から窒素酸化物濃度を検出する窒素酸化物検出手段とを有している。ここで、上記酸素ポンプ手段は、酸素イオン導電性の固体電解質の表面に、一方が上記第一の内部空間に露出する一対の電極を設け、なり、上記第一の内部空間に露出する一方の電極において上記第一の内部空間に存在する水分の一部が分解するように、上記一対の電極への通電量を制御することを特徴とするものである。

【0012】上記酸素ポンプ手段に通電すると、上記第一の内部空間内の酸素が上記一方の電極において還元されて酸素イオンとなり、ポンピング作用により他方の電極側へ排出される。この時、上記酸素ポンプ手段への通電量を大きくしていくと、酸素に加えて上記第一の内部空間内の水分 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) が分解し始め、水素が発生する。この水素が上記第二の内部空間に拡散して残存酸素と反応し、オフセットの原因となる第二の内部空間内の残存酸素を減少させる。よって、上記酸素ポンプ手段にて上記第一の内部空間内の水分の一部が分解して水素が発生するように、上記酸素ポンプ手段への通電量を制御すれば、オフセットを小さくし、かつ検出精度の高いガスセンサを実現できる。

【0013】請求項 2 の構成では、酸素イオン導電性の固体電解質の表面に、一方が上記第一の内部空間に露出するように設けた一対の電極を有し、この一対の電極間に発生する起電力から上記第一の内部空間内の酸素濃度を検知する酸素濃度検出手段を設ける。そして、上記酸素濃度検出手段の一対の電極間に発生する起電力が 450mV を越え 750mV 以下の範囲となるように、上記酸素ポンプ手段への通電量を制御する。

【0014】上記酸素濃度検出手段の一対の電極間に発生する起電力から上記第一の内部空間内の酸素濃度を検出し、その検出結果に基づいて、上記酸素ポンプ手段への通電量を制御することにより、上記第一の内部空間内の酸素濃度を所定の低濃度に制御して、より精度よい検出を行うことができる。ここで、上記酸素濃度検出手段の設定起電力が 450mV を越えると、酸素ポンプ手段にて  $\text{H}_2\text{O}$  の分解が起こり、発生する水素によって、オフセットの原因である第二の内部空間内の残存酸素を減少させる効果が得られる。一方、上記酸素濃度検出手段の起電力が 750mV を越えると、水素発生量が多くな

り、第二の内部空間内の残存酸素に加えて $\text{NO}_x$ も水素と反応するため感度が小さくなる。従って、酸素濃度検出手段の起電力が上記範囲となるように、上記酸素ポンプ手段への通電量を制御すれば、オフセットがなく感度が良好なガスセンサを実現できる。

【0015】請求項3の構成では、上記酸素ポンプ手段および上記酸素濃度検出手段の、上記第一の内部空間に露出する一方の電極を、金属成分として白金および金を含有し、かつ該金属成分中の金の含有量が1重量%を越え10重量%以下である電極で構成する。

【0016】金(Au)を添加しない白金(Pt)電極では $\text{NO}_x$ が速やかに還元・分解し、 $\text{NO}_x$ の還元活性電極として機能する。Pt電極にAuを添加していくと、 $\text{NO}_x$ の還元・分解が抑制され、Auの含有量が1重量%を越えるPt-Au合金電極は、 $\text{NO}_x$ 不活性電極として機能する。一方、Auの添加量が増加すると、酸素の還元・分解に対しても徐々に不活性化していき、素子抵抗の増加、酸素ポンピング能力の低下が起こる。この酸素の還元・分解に対しては、Auの含有量が10重量%以下であれば活性が得られる。従って、上記酸素ポンプ手段および上記酸素濃度検出手段の、上記第一の内部空間に露出する一方の電極を、Auの含有量が1重量%を越え、10重量%以下であるPt-Au電極とすれば、 $\text{NO}_x$ の還元・分解に対して不活性であるとともに、酸素の還元・分解に対して活性を有する電極となる。よって、上記第一の内部空間内の $\text{NO}_x$ 濃度を変化させることがなく、しかも酸素の分解は良好に行われるので検出精度を大きく向上することができる。

【0017】請求項4では、上記酸素濃度検出手段の一对の電極間に発生する起電力が、500mV以上600mV以下の範囲となるように、上記酸素ポンプ手段への通電量を制御して、上記第一の内部空間内の酸素濃度を所定の低濃度に制御する。

【0018】好ましくは、上記酸素濃度検出手段の一对の電極間に発生する起電力が上記範囲となるように制御すると、第二の内部空間32内の酸素濃度を実質的に0となるので、オフセット電流をなくすことができ、しかも被測定ガス中の酸素濃度によらず高い $\text{NO}_x$ 感度を維持することができる。

【0019】請求項5の構成では、上記窒素酸化物検出手段は、酸素イオン導電性の固体電解質の表面に設けた一对の電極の一方を、窒素酸化物に対して還元活性な電極で構成するとともに上記第二の内部空間に露出するように配してなる。上記一对の電極間に所定の電圧を印加すると、該一对の電極間を酸素イオン電流が流れ、この値を測定することで窒素酸化物濃度を検出することができる。

【0020】請求項6の構成では、上記窒素酸化物検出手段の一对の電極間に印加する電圧を300mV以上600mV以下の範囲に制御する。

【0021】上記窒素酸化物検出手段の一对の電極間の電圧は、酸素濃度の違いにより両電極間に発生する起電力に打ち勝って、酸素イオンが移動するように制御する必要がある、少なくとも300mV以上とするのがよい。また、600mV以下とすることで、電極上で $\text{H}_2\text{O}$ が分解するのを抑制することができ、 $\text{H}_2\text{O}$ の分解による検出誤差を防止して、検出精度を向上することができる。

【0022】

10 【発明の実施の形態】以下、本発明のガスセンサの一実施の形態について、図1～図6により説明する。図3は窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )検出装置の全体断面図であり、筒状ハウジングH内に絶縁材に外周を保持せしめて本発明のガスセンサ1が収納されている。該ガス検出装置1は細長い平板状で、その先端部(図の下端部)は、上記ハウジングHより突出して図の下方に延び、ハウジングHの下端に固定される容器状の排気カバーH1内に収容されている。上記排気カバーH1は、ステンレス製の内部カバーH11と外部カバーH12の二重構造となっており、これらカバーH11、H12の側壁と底壁には、被測定ガスである排気ガスを排気カバーH1内に取り込むための排気口H13、H14がそれぞれ形成してある。

20 【0023】上記ハウジングHの上端には、筒状のメインカバーH21とその後端部を被うサブカバーH22とからなる大気カバーH2が固定されている。これらメインカバーH21およびサブカバーH22は、その側壁の対向位置に大気口H23、H24をそれぞれ有して、これら大気口H23、H24より基準酸素濃度ガスである大気を大気カバーH2内に取り込むようになしてある。また、上記大気口H23、H24の形成位置において、上記メインカバーH21とサブカバーH22の間に、防水のために浚水性のフィルタH25を配設してある。

30 【0024】上記大気カバーH2は上端が開口しており、上記ガス検出装置1の後端部に接続するリード線H3が、この上端開口より外部に延びている。

40 【0025】図1、2は本発明のガスセンサ1の先端部の模式的な断面図および展開図である。図において、上記ガスセンサ1は、固体電解質Aと一对の電極21、22からなる酸素ポンプ手段たる酸素ポンプセル2、固体電解質Bと一对の電極51、52からなる酸素濃度検出手段たる酸素検知セル5、および固体電解質Bと一对の電極61、62からなる窒素酸化物検出手段たる $\text{NO}_x$ 検知セル6を有している。固体電解質Aと固体電解質Bの間には、第一の内部空間31、第二の内部空間32を形成するスペーサ3が介設され、固体電解質Bの下方には、大気通路41を形成するスペーサ4、各セルを加熱するためのヒータ7が積層されている。

50 【0026】上記酸素ポンプセル2は、第一の内部空間31(図1)内の酸素濃度を所定濃度に保つためのもので、シート状に成形した酸素イオン導電性の固体電解質

Aと、その上下面の対向位置に、スクリーン印刷等により形成した一对の電極21、22からなる。酸素イオン導電性の固体電解質Aとしては、例えばイットリア添加ジルコニア等が用いられる。固体電解質Aの下方には、アルミナ等よりなるスペーサ3が配され、該スペーサ3に設けた抜き穴3a（図2）にて第一の内部空間31が形成されている。

【0027】上記一对の電極21、22のうち、上方の電極21は、被測定ガス存在空間、すなわち図3における排気カバーH1内空間に露出している。この電極21としては、例えば多孔質Pt電極が用いられる。固体電解質Aを挟んで上記電極21と対向する電極22は、その下方の上記第一の内部空間31に露出するように形成してある。この電極22は、NO<sub>x</sub>の還元・分解に対しては不活性であるが、O<sub>2</sub>の還元・分解に対しては活性であるように電極活性を調整してあり、具体的には、金属成分としてAuとPtを含有し、Au含有量が1重量%を越え10重量%以下となるように調製した多孔質電極が用いられる。Au含有量は、好ましくは、2重量%以上5重量%以下とするのがよい。このAu含有量と電極活性の関係については後述する。

【0028】電極22の調製は、例えば、以下のように行う。まず、平均粒径1μm程度のPt-Au合金粉末を、ジルコニア、アルミナ等のセラミックス粉末とともにペースト化し、スクリーン印刷によりグリーンシート状の固体電解質A表面に塗布後、素子とともに焼成して多孔質Pt-Au合金電極を形成する。電極の厚さは1~20μmの範囲とすることができるが、耐熱性とガス拡散性を考慮すると、5~10μm程度とすることが望ましい。ペーストのビヒクルとしては、エチルセルロースとテレビネオールを混合したもの等を用いることができる。

【0029】多孔質Pt-Au合金電極の形成方法としては、他にメッキ、蒸着等の方法を用いることもできる。また、PtへのAuの添加方法としては、耐熱性を考慮すると合金化するのが望ましいが、Pt粉末とAu粉末を混合する方法を用いてもよい。ただし、焼成温度によっては、焼成中にAuが揮発することが考えられるので、予めAuの仕込み量を多くしたり、電極のみを低温で形成する等により所望の含有量とする。

【0030】上記固体電解質A、上記一对の電極21、22を貫通して、所定の大きさの第一の拡散抵抗手段たるピンホール11が形成されている。このピンホール11の大きさは、これを通過して上記第一の内部空間31に導入される排気ガスの拡散速度が所定の速度となるように、適宜設定される。また、排気ガス側の上記電極21およびピンホール11を被覆して、多孔質アルミナ等よりなる多孔質保護層13が形成してあり、電極21の被毒や、ピンホール11が排気ガスに含まれるスス等で目詰まりするのを防止している。

【0031】上記固体電解質Aの上下表面には、図2のように、上記一对の電極21、22に通電するためのリード21a、22aが形成されている。なお、上記固体電解質Aの電極形成部以外、特にリード形成部においては、固体電解質Aとリード21a、22aの間にアルミナ等の絶縁層を介在させるのがよい。

【0032】上記酸素検知セル5は、第一の内部空間31内の酸素濃度を検出するためのもので、ジルコニア等よりなるシート状の固体電解質Bと、その上下面の対向位置にスクリーン印刷等により形成した一对の電極51、52からなる。固体電解質Bの下方には、アルミナ等よりなるスペーサ4が配され、該スペーサ4に設けた抜き穴4a、4b（図2）にて大気通路41が形成されている。抜き穴4bはスペーサ4の長手方向の端縁まで延びており、図3の大気口H23、24を経て、基準酸素濃度ガスである大気が、大気通路41内に導入されるようになしてある。

【0033】上記一对の電極51、52のうち、下方の電極51は、例えば、多孔質Pt電極よりなり、上記大気通路41に露出している。該電極51と固体電解質Bを挟んで対向する上方の電極52は、上記第一の内部空間31に露出するように形成してある。この電極52は、上記酸素ポンプセル2の電極22と同様、NO<sub>x</sub>の還元に対しては不活性であり、O<sub>2</sub>の還元に対しては活性であるように電極活性を調整した電極、具体的には、金属成分としてAuとPtを含有し、Au含有量が1重量%を越え10重量%以下となるように調製した多孔質Pt-Au電極または多孔質Pt-Au合金電極で構成される。Au含有量は、好ましくは、2重量%以上5重量%以下とするのがよい。

【0034】上記NO<sub>x</sub>検知セル6は、NO<sub>x</sub>の還元分解により生じる酸素量からNO<sub>x</sub>濃度を検出するもので、上記酸素検知セル5と共通の固体電解質Bと、その上下面の対向位置に、スクリーン印刷等により形成した一对の電極61、62よりなる。固体電解質B上方の上記スペーサ3には、抜き穴3aの右方に抜き穴3cが設けあり（図2）、該抜き穴3cにて第二の内部空間32（図1）が形成されている。また、抜き穴3aと抜き穴3cとを連通する絞り3bにて第二の拡散抵抗手段たる連通孔12が形成され、第一の内部空間31内の被測定ガスが所定の拡散速度で第二の内部空間32に導入されるようになしてある。

【0035】この一对の電極61、62のうち、下方の電極61は、例えば、多孔質Pt電極等よりなり、上記大気通路41（図1）に露出している。該電極61と固体電解質Bを挟んで対向する上方の電極62は、上記第二の内部空間32に露出するように形成される。この電極62は、NO<sub>x</sub>に対し還元活性を有する電極、例えば、多孔質Pt電極で構成してある。しかして、上記第二の内部空間32に導入される被測定ガス中のNO<sub>x</sub>

は、上記電極 6 2 上で還元分解して、酸素と窒素を生成する。

【0036】上記固体電解質 B の上下表面には、一對の電極 5 1、5 2、または一對の電極 6 1、6 2 に接続し、これら電極から電気信号を取り出しあるいは所定の電圧を印加するためのリード 5 1 a、5 2 a、6 1 a、6 2 a が形成してある（図 2）。この場合も、上記固体電解質 B の電極形成部以外、特にリード形成部において、固体電解質 B とこれらリード 5 1 a、5 2 a、6 1 a、6 2 a の間にアルミナ等の絶縁層を介在させるのがよい。

【0037】上記ヒータ 7 は、アルミナ等からなるヒータシート 7 3 の上面にヒータ電極 7 1 を形成してなる。ヒータ電極 7 1 としては、通常、Pt 電極が用いられ、その上面にはアルミナ等からなる絶縁層 7 2 が形成される。上記ヒータ電極 7 1 にはリード 7 1 a が接続され、該リード 7 1 a はスルーホールを通じて、センサ基部の端子まで接続される。上記各電極のリード部も同様にしてセンサ基部の端子に接続される。

【0038】上記構成のガスセンサの作動について以下に説明する。被測定ガスである排気ガスは、ピンホール 1 1 を通って第一の内部空間 3 1 に導入される。上記酸素検知セル 5 は、第一の内部空間 3 1 に面する電極 5 2 と、大気が導入される大気通路 4 1 に面する電極 5 1 の酸素濃度差に基づいて、ネルンストの式で表される起電力を発生する。この起電力の大きさを測定することで、第一の内部空間 3 1 内の酸素濃度を知らることができる。

【0039】上記酸素ポンプセル 2 は、一對の電極 2 1、2 2 間に電圧を印加して上記第一の内部空間 3 1 内の酸素を出し入れすることにより、上記第一の内部空間 3 1 内の酸素濃度を所定の低濃度に制御する。例えば、排気ガス側の電極 2 1 が+極となるようにして所定の電圧を加えると、上記第一の内部空間 3 1 側の電極 2 2 上で酸素が還元されて酸素イオンとなり、ポンピング作用により上記電極 2 1 側に排出される。一對の電極 2 1、2 2 間への通電量は、上記酸素検知セル 5 の一對の電極 5 1、5 2 間に発生する起電力が所定の一定値となるようにフィードバック制御され、上記第一の内部空間 3 1 内の酸素濃度は一定となる。ここで、第一の内部空間 3 1 に面する電極 2 2、5 2 は、O<sub>2</sub> の還元に対しては活性であるが、NO<sub>x</sub> に対して不活性であるので、上記第一の内部空間 3 1 内では、NO<sub>x</sub> の分解は起こらず、従って、酸素ポンプセル 2 の作動により第一の内部空間 3 1 内の NO<sub>x</sub> 量が変化することはない。上記酸素検知セル 5 の起電力の設定値は 450 mV を越え 750 mV 以下の範囲とするのがよく、より好ましくは 500 mV 以上 600 mV 以下とする。これについては後述する。

【0040】上記酸素検知セル 5、酸素ポンプセル 2 により一定の低酸素濃度となった排気ガスは、連通孔 1 2 を通って、第二の内部空間 3 2 に導入される。第二の内

部空間 3 2 に面する、NO<sub>x</sub> 検知セル 6 の電極 6 2 は、NO<sub>x</sub> に対して活性であるので、電極 6 1 が+極となるように一對の電極 6 1、6 2 間に所定の電圧を加えると、上記電極 6 2 上で NO<sub>x</sub> が還元、分解し、NO<sub>x</sub> 分子内の酸素原子による酸素イオン電流が流れる。この電流値を測定することにより、排気ガス中に含まれる NO<sub>x</sub> の濃度を検出することができる。NO<sub>x</sub> 検知セル 6 の電極 6 1、6 2 間の電圧は、少なくとも 300 mV となるように制御するのがよく、これについては後述する。

【0041】なお、上記構成のガスセンサにおいて、上記 NO<sub>x</sub> 検知セル 6 は、一對の電極 6 1、6 2 間に発生する起電力の変化によっても NO<sub>x</sub> の濃度を検出することができる。

【0042】次に、上記ガスセンサ 1 の電極 2 2、5 2 を構成する Pt-Au 合金電極の、NO<sub>x</sub> および O<sub>2</sub> の還元に対する活性について調べた。図 4 は、図 5 に示す素子を用いて、Pt-Au 合金電極の NO<sub>x</sub> 活性を評価した結果である。図 5 において、ジルコニア板 102 の下方の空間には大気が導入され、上方の空間には拡散抵抗手段 101 を介して測定ガスが導入されるようになっている。測定ガス側の電極 103 は多孔質の Pt-Au 合金電極（または多孔質 Pt 電極）であり、大気側の電極 104 は多孔質 Pt 電極である。大気側の電極 104 を+極となるようにして、電極 103、104 間に電圧を印加し、その時の電流-電圧特性を測定した。測定ガスは、NO-N<sub>2</sub> 混合ガスであり、酸素が含まれていないため、素子に流れる電流は、NO の還元・分解により生成した酸素イオンに起因したものとなる。

【0043】図 4 において、Au を含有しない Pt 電極では（図に黒四角で示す）、速やかに NO が分解し、印加電圧 400 mV 以上で、NO ガスの拡散律速による限界電流が現れている。Pt に Au を添加すると NO の分解は抑制され、Pt:Au=99:1（重量比）の Au 添加量では（図に黒丸で示す）、NO は分解するもののその電流値は大きく低減している。Pt:Au=98:2（重量比）の Au 添加量ないしそれ以上では（図に黒三角で示す）、NO の分解は起こらない。図のように、Au 含有量 2~10 重量%における電流-電圧曲線は等しく、N<sub>2</sub> ガスを測定ガスとし、Pt 電極を用いた場合の電流-電圧曲線（図に点線で示す）とほぼ一致する。このように、Au 含有量が 1 重量%を越えると NO の分解は大幅に抑制され、Pt-Au 合金電極は NO<sub>x</sub> 不活性電極として機能する。ここで、印加電圧 700 mV 付近からの電流増加は H<sub>2</sub>O の還元・分解により生成した酸素イオンによるものである。なお、ここでは NO に対する活性を評価しているが、NO<sub>2</sub> に対しても低酸素分圧下では NO<sub>2</sub> が NO に還元され、同等の特性を示すことを確認した。

【0044】次に、Pt-Au 合金電極の O<sub>2</sub> の還元・分解に対する活性を評価した。図 6 は Au 含有量と素子



抵抗の関係を調べたもので、測定ガスは $O_2 - N_2$  混合ガスとした。図 6 に示すように、Pt-Au 合金電極は、Au 含有量が増加するにつれて、酸素の還元・分解に対しても徐々に不活性化するため、素子抵抗が増加し、酸素ポンピング能力が低下する。これについては、拡散抵抗を大きくして測定ガスの流入量を小さくしたり、酸素ポンプセルの電極面積を大きくする、あるいは作動温度を上げることにより、対処することができ、例えば、図のように作動温度を $700^{\circ}C$ から $800^{\circ}C$ に上げると素子抵抗が低下する。通常、Au 含有量が 1 重量%を越え 10 重量%以下の範囲であれば、これらの設定値を適宜変更することにより所望の活性を得ることができる。しかしながら、センサ出力や素子形状、耐熱性による制限から、特に、比較的高い酸素濃度雰囲気（例えば酸素濃度 10%以上）で使用する $NO_x$ センサについては、過度に酸素ポンピング能力が低下するのは望ましくない。これらを考慮すると、十分なポンピング能力を確保するためには、Pt-Au 合金電極の Au 含有量を、通常、10 重量%以下、好ましくは 5 重量%以下とすることが望ましい。

【0045】以上より、Pt-Au 合金電極の Au 含有量は、1 重量%を越え 10 重量%以下、好ましくは 2 重量%以上 5 重量%以下の範囲とすることが望ましい。Au 含有量を上記範囲とすることで、 $NO_x$ の還元・分解に対しては不活性であり、かつ酸素の還元・分解に対しては十分な活性を示す電極が得られ、検出精度を大きく向上することができる。

【0046】上記酸素検知セル 5 の起電力の設定値は、 $NO_x$  濃度 0 の時に残存酸素により $NO_x$  検知セル 6 に流れるオフセット電流が 0 となるように決定することが望ましい。内部空間 31、32 内の酸素濃度が均一であれば、酸素検知セル 5 の起電力を 450 mV に設定すると、理論上、酸素濃度は 0.0001 ppm 程度（ $75^{\circ}C$ ）となり、オフセット電流は実質的に 0 となる。ところが、実際には、内部空間 31、32 内の酸素濃度が均一でないために、酸素検知セル 5 の起電力を 450 mV に設定しても、酸素ポンプセル 2、酸素検知セル 5、 $NO_x$  検知セル 6 の位置関係によっては、 $NO_x$  検知セル 6 の電極 62 上に残存酸素が存在し、オフセット電流を生じる。

【0047】図 7 は、上記酸素検知セル 5 の起電力が一定となるように酸素ポンプセル 2 を作動させた時の、酸素検知セル 5 の設定起電力に対する $NO_x$  検知セル 6 の起電力の関係を、被測定ガス中の酸素濃度が 1%の場合および 20%の場合についてそれぞれ示したものである。これらの例では、 $NO_x$  検知セル 6 に外部から電圧を印加しておらず、従って、 $NO_x$  検知セル 6 は酸素検知セル 5 と同様に、第二の内部空間 32 に面する電極 62 と大気通路 41 に面する電極 61 の酸素濃度差に基づき、ネルンストの式で表される起電力を発生する。

【0048】第一および第二の内部空間 31、32 内の酸素濃度が均一であれば、図 7 に点線で示すように、酸素検知セル 5 の起電力と $NO_x$  検知セル 6 の起電力は一致するが、実際には、実線で示すようになる。すなわち、被測定ガス中の酸素濃度が 1%の場合および 20%の場合のいずれにおいても、酸素検知セル 5 の設定起電力が 450 mV である時、 $NO_x$  検知セル 6 の起電力は約 200 mV であり、約 20 ppm の残存酸素が第二の内部空間 32 に存在する。この影響により $NO_x$  濃度 0 の時のセンサ出力にオフセット電流が生じることとなる。

【0049】上記酸素検知セル 5 の設定起電力が 450 mV を越えると、 $NO_x$  検知セル 6 の起電力は上昇し、内部空間 32 内の残存酸素が急激に減少する。これは、酸素検知セル 5 の設定起電力が 450 mV を越えると、酸素ポンプセル 2 で $H_2O$ の分解により水素が発生し、この水素が第二の内部空間 32 に拡散して残存酸素と反応するためである。本発明では、この現象を利用し、第二の内部空間 32 内の酸素濃度が実質的に 0 (< 1 ppm) となるように、上記酸素検知セル 5 の起電力を設定する。

【0050】上記酸素検知セル 5 の設定起電力を 450 mV を越えて、例えば 500 mV に設定すると、図 8 (a) (b) に示すようにオフセット電流をなくすことができる。図 8 (a) は、被測定ガス中の酸素濃度が 1%の場合であり、設定起電力 450 mV 以下の従来例に対し、設定起電力を 500 mV、600 mV とした場合の効果を示した。図 8 (b) は被測定ガス中の酸素濃度が 20%の場合で、設定起電力 450 mV 以下の従来例と、設定起電力 500 mV、750 mV の例を示した。ただし、被測定ガス中の酸素濃度が 1%の場合、酸素検知セル 5 の起電力が 600 mV を越えると、水素発生量が多くなり、第二の内部空間 32 内の残存酸素のみならず検出しようとする $NO_x$  も水素と反応して消費されるので感度が極端に小さくなる（図 8 (a) 650 mV の例参照）。同様のことが、被測定ガス中の酸素濃度が 20%の場合には設定起電力が 750 mV を越えると起こる（図 8 (b) 800 mV の例参照）。以上から、酸素検知セル 5 の起電力は、450 mV を越え 750 mV までの範囲で設定することができる。さらに、実質的に第二の内部空間 32 内の酸素濃度を 0 とすることができ、かつ酸素濃度が変化しても $NO_x$  感度を維持できるようにするために、より好ましくは、500 mV 以上 600 mV 以下の範囲とするのがよい。

【0051】上記 $NO_x$  検知セル 6 の電極 61、62 間の電圧は、第二の内部空間 32 と大気通路 41 の酸素濃度の違いにより発生する起電力に打ち勝って、電極 62 から電極 61 に酸素イオンが移動するように制御する必要がある。図 9 は、第二の内部空間 32 の酸素濃度が実質的に無視できる 1 ppm の時の $NO_x$  検知セル 6 の電

流-電圧特性である。この時、 $\text{NO}_x$  検知セル 6 には約 270mV の起電力が発生するので、この起電力に打ち勝って、電極 6 2 から電極 6 1 に酸素イオンを移動させ、 $\text{NO}_x$  濃度に応じた限界電流を流すためには、電極 6 1、6 2 間の電圧を少なくとも 300mV 以上に制御する必要がある。

【0052】さらに、 $\text{NO}_x$  検知セル 6 の印加電圧が 600mV を越えると、電極 6 2 上で  $\text{NO}_x$  の分解と同時に  $\text{H}_2\text{O}$  の分解が始まるため、 $\text{H}_2\text{O}$  分子内の酸素原子による酸素イオン電流が電極 6 1、6 2 間に流れ、検出誤差を生じる。従って、 $\text{NO}_x$  検知セル 6 の電極 6 1、6 2 間の電圧は、300mV から 600mV の範囲に制御するのがよい。

【0053】図 10、11 は、本発明のガスセンサの第二の実施の形態を示す断面図および展開図である。図のように、本実施の形態では、酸素ポンプセル 2 と、 $\text{NO}_x$  検知セル 6 は、上記第 1 の実施の形態と同様に形成されているが、上記第 1 の実施の形態における酸素検知セル 5 を有しない構成としてある。上記酸素ポンプセル 2 において、第一の内部空間 3 1 内に面する電極 2 2 の構成は、上記第 1 の実施の形態と同様である。

【0054】本実施の形態において、酸素ポンプセル 2 の制御電圧は、予め実験的に求められた酸素濃度、酸素ポンプセル電流、酸素ポンプセル電圧の関係から決定される。これにより、第一の内部空間 3 1 内の酸素濃度を検出する酸素検知セルが不要となり、第一の実施の形態と比べて、構造を簡略化できる。また、リーンバーンエンジンやディーゼルエンジンの排気ガスのように、被測定ガス中に十分な酸素がある場合には、大気通路を形成する必要もなく、さらに構造を簡略化できる。

【0055】上記実施の形態において、第一の内部空間 3 1 へ被測定ガスを導入するための第一の拡散抵抗手段は、拡散性（酸素濃度差に速度が依存）であればよく、ピンホール 1 1 に代えて多孔質層を用いてもよい。また第二の内部空間 3 2 への第二の拡散抵抗手段は酸素ポンプセル 2 や酸素検知セル 5 が  $\text{NO}_x$  検知セル 6 と相互に干渉することを実質的に防ぐことができればよく、上記実施の形態のような絞り状の連通孔 1 2 を有する構造に限定されない。

【0056】また、各電極の形成方法としては、スクリーン印刷以外にも、メッキ、蒸着等の通常の薄膜形成技術を用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は本発明の第 1 の実施の形態を示すガスセンサの要部断面図である。

【図 2】図 2 は第 1 の実施の形態のガスセンサの展開図である。

【図 3】図 3 は第 1 の実施の形態のガスセンサを含むガス検出装置の全体断面図である。

【図 4】図 4 は Pt-Au 電極の  $\text{NO}$  分解特性を示す図である。

【図 5】図 5 は Pt-Au 電極の特性を評価するために用いた素子構成を示す模式的な断面図である。

【図 6】図 6 は Pt-Au 電極の Au 含有量と素子抵抗の関係を示す図である。

【図 7】図 7 は酸素検知セルと  $\text{NO}_x$  検知セルの起電力の関係を示す図である。

【図 8】図 8 は  $\text{NO}$  濃度とセンサ出力の関係を示す図で、(a) は被測定ガス酸素濃度が 1% の場合、(b) は被測定ガス酸素濃度が 20% の場合である。

【図 9】図 9 は  $\text{NO}_x$  検知セルの V-I 特性図である。

【図 10】図 10 は本発明の第 2 の実施の形態を示すガスセンサの要部断面図である。

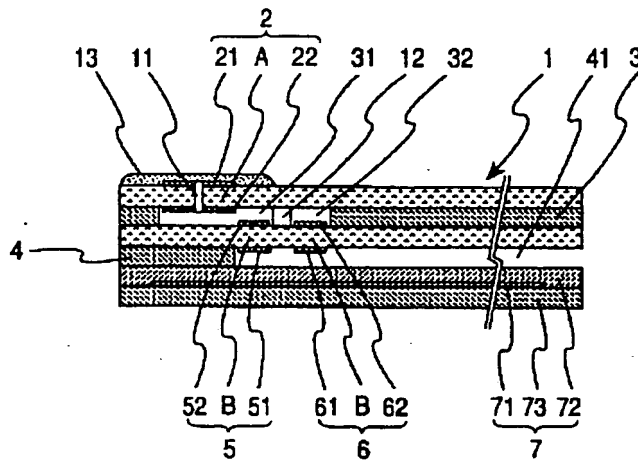
【図 11】図 11 は第 2 の実施の形態のガスセンサの展開図である。

【図 12】図 12 は従来のガスセンサの要部断面図である。

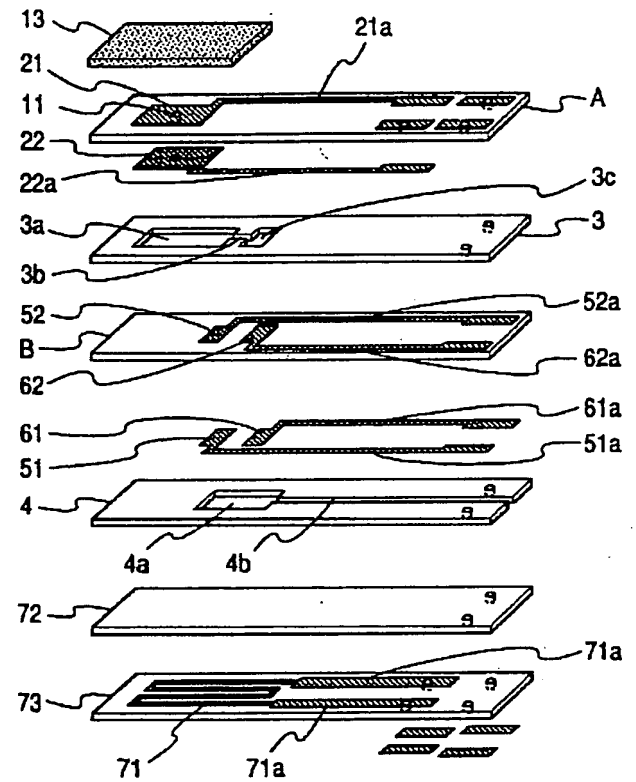
#### 【符号の説明】

- 1   ガスセンサ
- 1 1   ピンホール（第一の拡散抵抗手段）
- 1 2   連通孔（第二の拡散抵抗手段）
- 1 3   多孔質保護層
- 2   酸素検知セル（酸素ポンプ手段）
- 2 1、2 2   一对の電極
- 3、4   スペーサ
- 3 1   第一の内部空間
- 3 2   第二の内部空間
- 4 1   大気通路
- 5   酸素検知セル（酸素濃度検出手段）
- 5 1、5 2   一对の電極
- 6    $\text{NO}_x$  検知セル（窒素酸化物検出手段）
- 6 1、6 2   一对の電極
- 7   ヒータ
- A、B   固体電解質

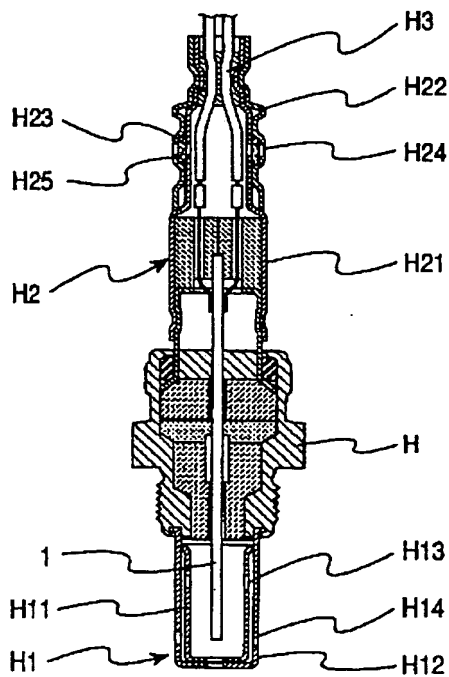
【図 1】



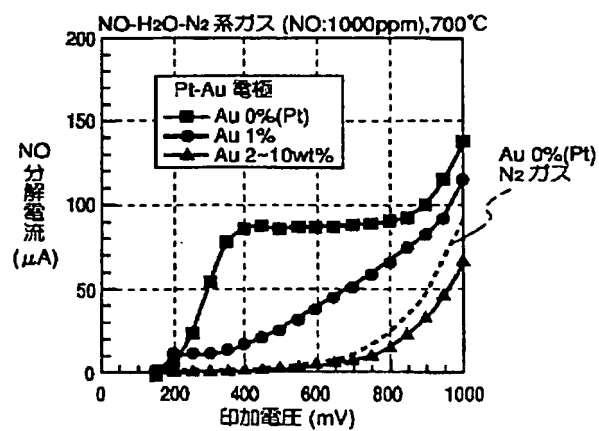
【図 2】



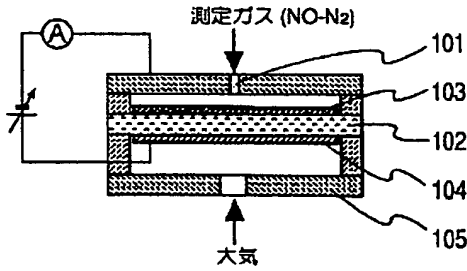
【図 3】



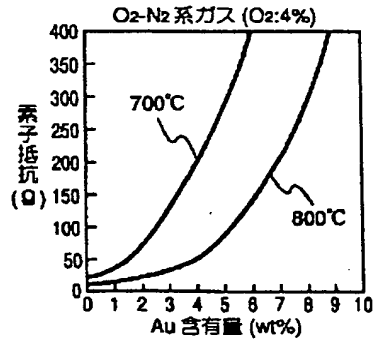
【図 4】



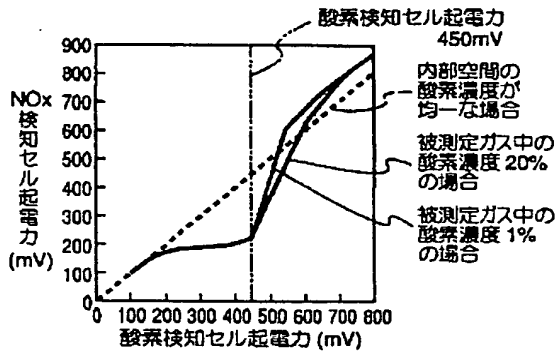
【図 5】



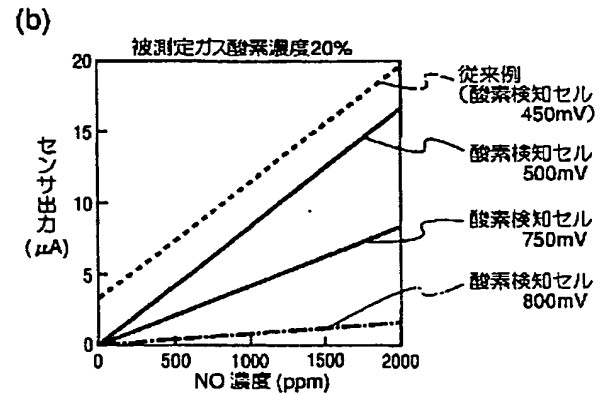
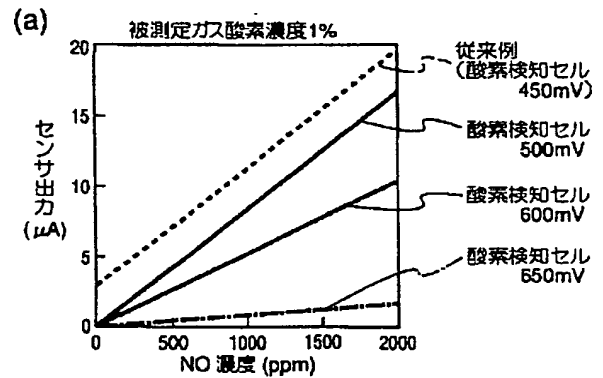
【図 6】



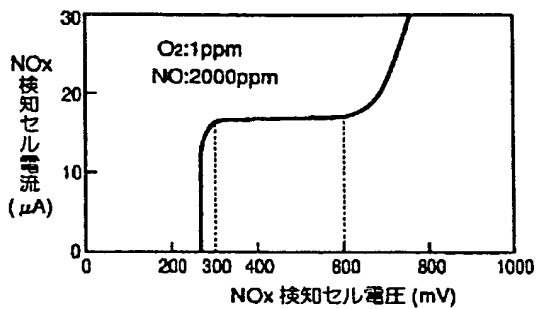
【図 7】



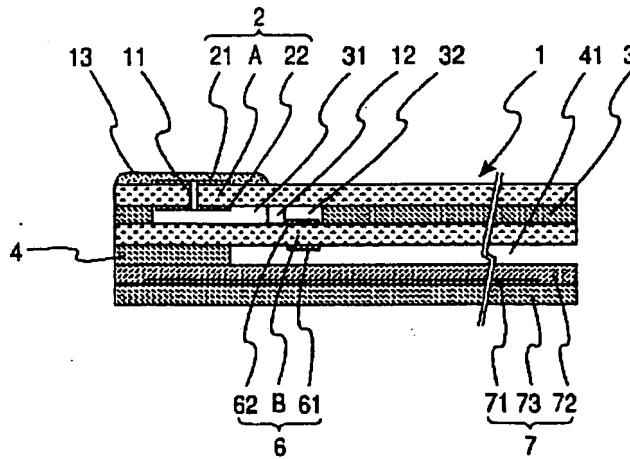
【図 8】



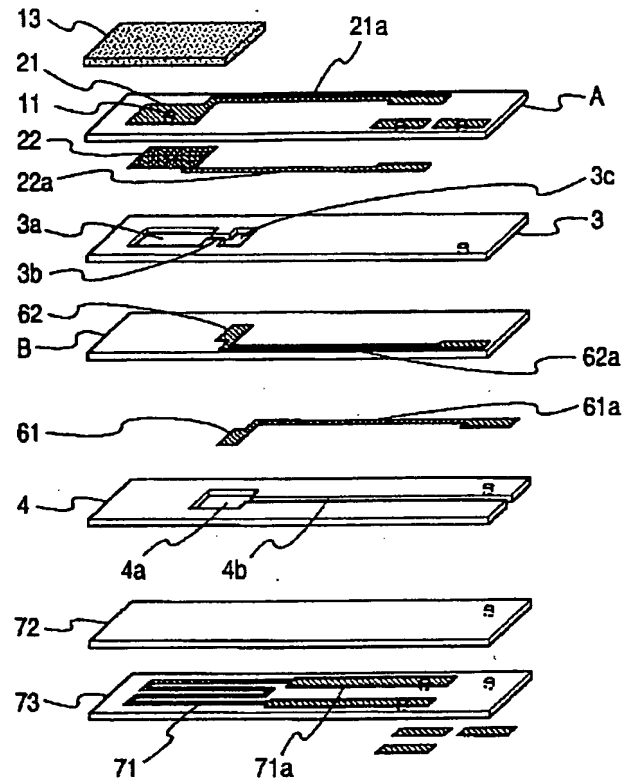
【図 9】



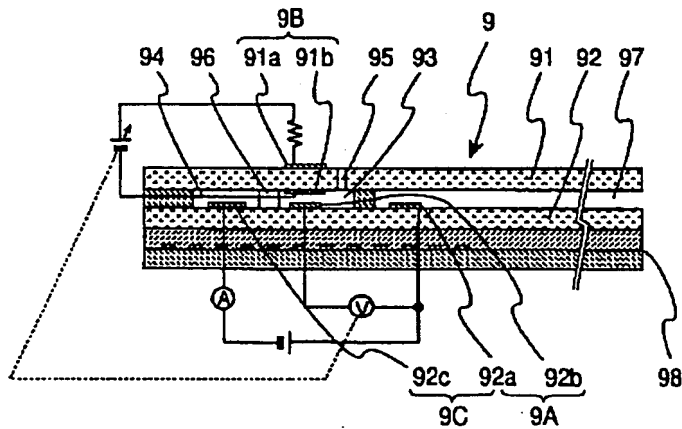
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

(72)発明者 柴田 真弘  
愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会  
社デンソー内

(72)発明者 森 裕司  
愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会  
社デンソー内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**